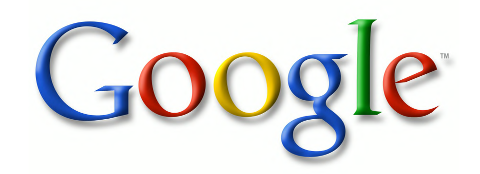
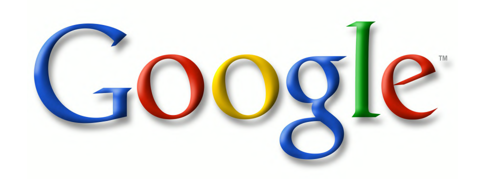
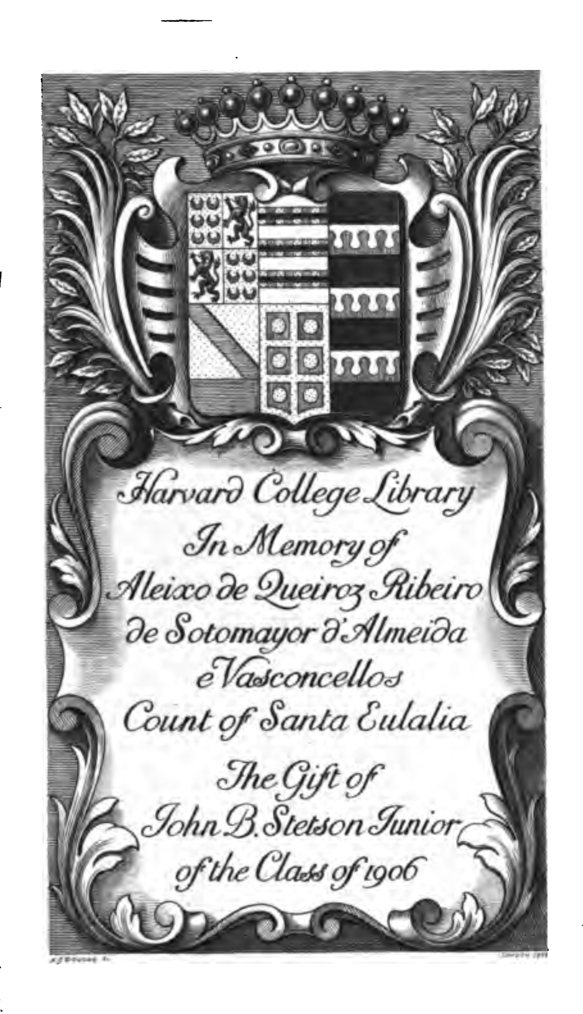
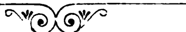





HARVARD
COLLEGE
LIBRARY

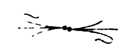

Harvard College Library
In Memory of
Aleixo de Queiroz Ribeiro
de Sotomayor d'Almeida
e Vasconcellos
Count of Santa Eulalia
The Gift of
John B. Stetson Junior
of the Class of 1906

PROF. A. J. FERREIRA DA SILVA
Lente de chimica organica e analytica na Academia Polytechnica e chimica legal e sanitaria na Escola de Pharmacia. Director do Laboratorio Chimico Municipal do Porto, etc.

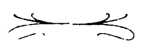


Le sulfosélénite d'ammoniaque

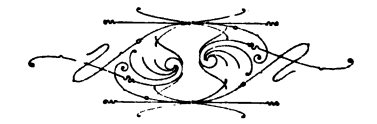
Réactif des alcaloïdes



OBSERVATIONS AU SUJET D'UN NOTE DE M. MECKE



Separata da **"Revista de chimica pura e applicada,,**
(2.º anno, n.º 5 — 15 de Maio de 1906)



PORTO
Typographia Occidental
80 — Rua da Fabrica — 80

1906

Le sulfosélénite d'ammoniaque, réactif des alcaloïdes

OBSERVATIONS AU SUJET D'UN NOTE DE M. MECKE

PAR LE PROF.

A. J. Ferreira da Silva

En 1885 M. LAFON a reconnu que le sulfosélénite d'ammoniaque était un réactif très recommandable pour la caractéristique de la morphine et de la codéine, attendu qu'il donnait avec ces deux alcaloïdes un coloration verte que les autres alcaloïdes ne donnent pas (1).

Le réactif était prêparé en dissolvant 1 gr. de sélénite d'ammoniaque dans 20 c.^{3} d'acide sulfurique concentré.

Quelques années plus tard, en 1891, j'ai eu l'occasion d'étudier les divers réactifs des alcaloïdes; et je me suis occupé spécialement du sufosélénite d'ammoniaque, que j'ai reconnu pouvoir servir pour caractériser non seulement la morphine et la codéine, mais aussi la narcéine, la narcotine, la papavérine, l'ésérine, la berbérine et la solanine (2).

J'ai modifiê légèrement la concentration de la solution du sélénite d'ammoniaque dans l'acide sulfurique, la faisant dans le proportion de $^1/_{25}$ ou $^2/_{50}$.

Comme conséquence de mes essais, il arriva que le sulfo-

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* 1884, t. C., p. 1543-1544.

(2) *Comptes rendus,* etc., 1891 t. CXII, p. 1266; *Jornal de sciencias mathematicas, physicas e naturaes,* 2.a série, n.o VI, Lisboa, 1891; *O caso medico-legal* URBINO DE FREITAS, 2.e édition, Porto, 1893.

sélénite d'ammoniaque, qui était à peine un réactif particulier de deux alcaloïdes, devint un réactif général des alcaloïdes, au même titre que les réactifs de FRÖHDE, MANDELIN, ERDMANN et autres.

Le fait fut tellement reconnu par les les personnes compétentes que le réactif en question figure sons le nom de réactif de FERREIRA DA SILVA dans les rapports mensuels de MERCK, du moins depuis 1896 jusqu' aujourd'hui, se trouvant également encore indiqué dans le rapport d'avril de 1903 ([1]), dans le traité classique de chimie analytique de FRESENIUS ([2]) et dans le livre de GUÉRIN ([3]).

Aussi, ce n'est pas sans un certaine surprise que dans le *Jahresbericht der Pharmacie* des DRS. BECKURTS et FRERICHS ([4]) qui a éte publié en 1901, nous avons trouvé une notice sur une soil disant ***nouveau réactif*** des alcaloïdes, dont M. MECKE ([5]) s'attribue la découverte, sans que la rédaction du dit annuaire ait fait quelques observations.

([1]) E. MERCK, *Produits chimiques;* avril 1903; Darmstadt, p. 10.

([2]) FRESENIUS (R.), *Traité d'aualyse chimique qualitative,* 9.e édition française, rédigée d'après le 16.e édition allemande par le DR. L. GAUTIER; Paris, 1897, p. 594.

Dans la dernière edition française (la onzième), publiée en 1905, de l'ouvrage de FRESENIUS on cite erronément le sulfosélénite d'ammoniaque comme *réactif* de BROCINER. Cependant BRONCINER (pas BROCINER) n'a pas employé, ni etudié ce réactif, mais d'autres: le sulforuthénate de potasse; le sulfuranate d'ammonium; l'acide sulfurique concentré saturé de chlore; et le sulfotellurate d'ammonium (Voir MERCK'S *Reagentien Verzeichnis;* Darmstadt, 1903, p. 19-20).

([3]) GUÉRIN (G.), *Traité pratique d'analyse chimique et de recherches toxicologiques,* Paris, 1893, p. 347. L'auteur l'appelle aussi, par équivoque, réactif de SCHLAGDENHAUFFEN.

([4]) *Jahresbericht der Pharmacie,* publié par la Société des pharmaciens allemands; rédigé par le DR HENRI BECKURTS avec la collaboration du DR. G. FRERICHS; 34.e année, 1899, Göttingen, 1901; p. 400-401.

([5]) Le travail de M. MECKE a été publié dans *Zeitschrift für öffentliche Chemie,* 1899, t. VI, p. 351 sous le titre «*un nouveau réactif pour les alcaloïdes*». Dans le Répertoire de la *Chemiker-Zeitung* du DR. KRAUSE, Cöthen, 1899, p. 273, il y a un extrait de l'article.

Il n'y a rien de nouveau dans le travail de M. MECKE, qui probablement ne connaissait ni les travaux antérieurs de M. LAFON, ni les miens.

Le réactif est une dissolution d'acide sélenieux dans l'acide sulfurique, à la proportion de $\frac{1}{2}$ gr. d'acide sélenieux pour 100 gr. d'acide sulfurique. Ce réactif est équivalent à celui que nous employons, ainsi qu'on le sait; il est à peine plus dilué.

Le réactif est pour M. MECKE le plus sensible de tous ceux que l'on connait pour les alcaloïdes de l'opium. Il a, spécialment pour la morphine et la codéine, l'avantage de donner une coloration caractéristique immédiatement et à froid. Dans la pratique des analyses chimico-légales les alcaloïdes s'obtiennent plus ou moins impurs et accompagnés de matières extractives; il est assez fréquent que, par suite de l'échauffement au contact de l'acide sulfurique, on obtienne par le présence de matières étrangères des colorations brunes qui masquent celles des alcaloïdes; eh bien! la coloration verte obtenue par l'action du réactif sur la morphine et la codéine se manifeste fort bien à froid dans une solution brunâtre. Ainsi en mélangant 1 c^3 de réactif avec 1 goutte de teinture contenant 3 milligr. d'opium, on obtient une solution d'un vert pur, suffisamment intense.

L'auteur ajoute qu'il est possible de reconnaître l'opium à l'aide de cette réaction de la morphine et de la codéine, alors que les autres réactifs ne permettent pas de la reconnaître, soit par suite de quantité trop faible, soit par suite de l'action perturbatrice des autres substances qui l'accompagnent.

L'extrême sensibilité de la réaction a déjà été indiquée par M. LAFON, qui disait que la coloration verte avec la codéine est encore sensible avec moins de $\frac{1}{10}$ de milligramme de matière.

Quand M. MECKE dit que le réactif permet de reconnaître également la narcéine, la narcotine et la papavérine, il reproduit ce que j'ai dit il y a des années.

Il est vrai qu'il parle également de la détermination de la colchicine, de la digitaline et de la vératrine; mais ces réactions, également étudiées par moi, ne me paraissent pas suffisamment spéciales, pour que je puisse les considérer comme caractéristiques de ces alcaloïdes.

Il mentionne aussi les essais avec la thébaïne, l'apomorphine et la picrotoxine, essais que je n'ai pas faits.

Afin que l'on puisse voir ici la concordance des observations faites par M. MECKE et par moi, je reproduis, dans un tableau, les résultats consignés dans nos notes respectives.

Action de la solution sulfurique de l'acide sélénieux sur les alcaloïdes

	M. MECKE 1899	FERREIRA DA SILVA 1891
Aconitine pure, pulvérisée. .	Presque incolore, legèrement jaunâtre	—
Aconitine d'Allemagne	*Idem.*	
Aconitine pure, cristallisée .	Incolore	Pas de coloration immédiate: ce n'est qu'au bout de 20 minutes qu'il y a une coloration légèrement rose.
Apomorphine .	Bleu-violet foncé. .	—
Atropine . .	Incolore.	Pas de coloration.
Brucine . .	Rouge-jâunâtre	Coloration rougeâtre ou rose, devenant tout de suite orangé pâle. Au bout d'une demi-heure, la coloration devient ambrée, sans production de précipité. Au bout de trois heures, *idem.*
Caféine . . .	Incolore	Pas de coloration sensible. Au bout de 3 heures le liquide est rougeâtre, et il y a un léger dépôt qui n'est pas rouge.
Cocaïne . . .	Incolore	Ni coloration, ni précipité sensibles, pas même au bout d'une demi-heure. Au bout de 3 heures, même réaction que la caféine.
Codéine . . .	Bleu, passant rapidement au vert émeraude, et ensuite au vert d'olive persistant.	Coloration verte (LAFON).
Colchicine . .	Coloration jaune citron intense	—
Conicine. . .	Incolore	—

Action de la solution sulfurique de l'acide sélénieux sur les alcaloïdes

	M. Mecke 1899	Ferreira da Silva 1891
Delphine. . .	Brun-rougeâtre intense.	Coloration légèrement rougeâtre, passant au rouge-violacé. Aucun précipité au bout de 3 heures.
Digitaline . .	Jaune, passant immédiatement au rouge de digitale, s'évanouissant peu-à-peu	Pas de coloration immédiate; au bout de $^1/_2$ h., le liquide est jaunâtre; au bout de 3 heures il y a un dépôt rougeâtre.
Ésérine (Physostigmine). . .	Jaune brunâtre	Coloration jaune citrin, passant à l'orangé. Au bout de 3 heures la coloration est plus pâle.
Morphine . .	Bleu passager, tournant ensuite au vert bleu ou au vert olive intense et persistant	Coloration bleu-verdâtre, très vive; au bout d'une demi-heure elle devient jaune marron; aucun dépôt. Au bout de 3 heures le liquide est d'un brun marron foncé, et il y avait un petit dépôt rougé sur quelque ponts à la surface de la capsule.
Narcéine. . .	Jaune verdeâtre faible, puis violet	Coloration vert-jaune, devenant brunâtre, et au bout d'une demi-heure rougeâtre. Au bout de ce temps un dépôt rouge, qui est très prononcé, après 2 à 3 heures.
Narcotine . .	Bleu foncé verdeâtre, passant ensuite au rouge-cerise	Coloration bleuâtre, devenant violacée et ensuite rougeâtre. Au bout de $^1/_2$ heure, belle coloration rougeâtre et pas de précipité. Au bout de 3 heures, il y a un petit dépôt rouge en quelques points, à la surface de la capsule.
Nicotine. . .	Jaunâtre	—
Papavérine . .	Bleu-verdeâtre foncé, puis violet prononcé (violet de méthyle)	Couleur bleuâtre; le liquide devient ensuite vert bouteille, puis vert-jaunâtre sale, bleu-violet et puis rouge. Au fond de la capsule il y a un petit dépôt bleuâtre.
Picrotoxine . .	Presque incolore .	—
Quinine . . .	Incolore.	—
Solanine . . .	Jaune rougeâtre	Coloration jaune serin et puis brunâtre; après une demi-heure li s'était formé un anneau rose; au bout de 3 heures, le liquide était violet-rouge.
Strychnine . .	Incolore.	—
Thébaine. . .	Orange foncé, s'évanouissant peu-à-peu	—
Vératrine. . .	Jaune citron, passant ensuite au vert olive	Coloration jaunâtre peu nette, quelquefois avec une nuance verte, jaune au bout d'une demi-heure. Après 3 heures, dépôt rouge et liquide jaunâtre (réaction de coloration peu nette).

M. Mecke a également observé l'action du réactif à chaud, action à laquelle je n'attache aucune importance, pas plus que lui d'ailleurs.

Action à chaud de la solution sulfurique d'acide sélénieux sur les alcaloïdes (Mecke)

Aconitine pure en poudre	violet brun clair
Aconitine d'Allemagne	*idem*
Aconitine pure cristallisée	*idem*
Apomorphine	brun foncé, petit à petit
Atropine	presqu'incolore.
Brucine	janne-citron.
Cocaïne	janne-rosé.
Codéine	bleu foncé, puis brun.
Caféine	incolore.
Colchicine	brun-jaunâtre.
Conicine	incolore.
Delphine	brun.
Digitaline	bleu-violet, puis brun.
Ésérine	rouge-brun faible.
Morphine	brun.
Narcéine	violet foncé.
Narcotine	rouge cerise.
Nicotine	jaunâtre.
Papavérine	violet foncé (violet de méthyle).
Picrotoxine	brun jaunâtre
Strychnine	incolore.
Quinine	brun clair.
Thébaine	brun foncé.
Vératrine	violet brunâtre.

M. Mecke n'a pas effectué les essais sur la berbérine, la cinchonine, la cinchonidine, la pilopcarpine, la saponine et la sénégine, dont les résultats se trouvent dans ma note de 1891.

Une des particularités les plus importantes de l'action du sulfosélénite d'ammoniaque sur la narcéine, et qui m'a servi de bon

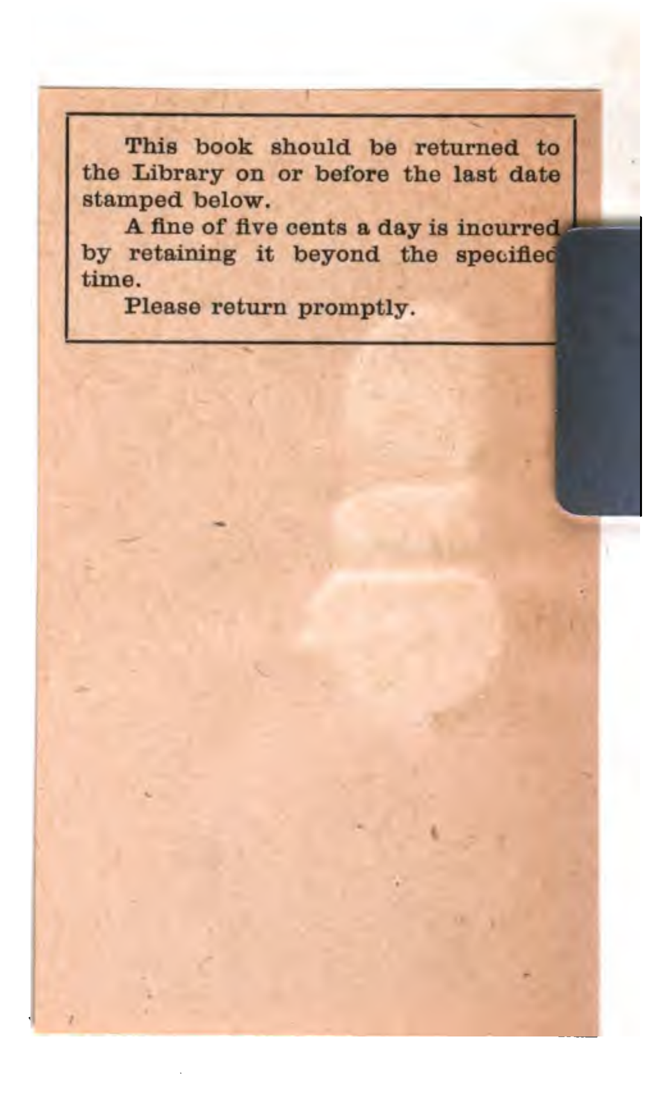
auxiliaire dans la recherche de cet alcaloïde dans un cas médico-légal, est, selon moi, la production d'un dépôt rouge qui indique la séparation du sélénium, fait qui a passé inaperçu de M. MECKE.

Serait parce que le réactif qu'il emploie est plus dilué ?

De ce qui vient d'être exposé il résulte qu'il n'y a rien d'essentiellement nouveau, ni dans le réactif dont s'est servi M. MECKE, ni dans les résultats publiés par lui, résultats qui étaient déjà connus par les notes de M. LAFON et par les miennes.

Mais ce travail, fait certainement dans l'ignorance complète des nôtres, offre l'avantage d'être une contre-épreuve inespérée, qui démontre l'exactitude des observations que nous avions faites.




This book should be returned to the Library on or before the last date stamped below.
A fine of five cents a day is incurred by retaining it beyond the specified time.
Please return promptly.